

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-110111

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号

C 0 9 B 67/20  
67/14  
67/48

F I

C 0 9 B 67/20 Z  
67/14  
67/48 Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-265717

(22) 出願日 平成8年(1996)10月7日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 井口 司

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 上村 敏文

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 表面処理顔料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】水や有機溶剤に対する初期分散性、長期分散性に優れ、顔料粒子の凝集を起こしづらい優れた顔料を提供することにより、また分散性向上のための顔料表面の親水化処理方法を提供する。

【解決手段】スルホン化反応溶剤中で、有機顔料の凝集粒子を粉碎機または分散機で微分散させながら、有機顔料の粒子表面にスルホン化剤によりスルホン酸基を導入する表面処理顔料の製造方法。粉碎機または分散機による微分散がせん断応力またはメディアによる衝撃力である表面処理顔料の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン化反応溶剤中で、有機顔料の凝集粒子を粉碎機または分散機で微分散させながら、有機顔料の粒子表面にスルホン化剤によりスルホン酸基を導入することを特徴とする表面処理顔料の製造方法。

【請求項2】粉碎機または分散機による微分散がせん断応力またはメディアによる衝撃力である請求項1記載の表面処理顔料の製造方法。

【請求項3】スルホン化剤がスルホン化ピリジン塩またはスルファミン酸である請求項1または2記載の表面処理顔料の製造方法。

【請求項4】スルホン化反応溶剤が、三酸化硫黄と錯体を形成する塩基性溶剤である請求項1ないし3いずれか記載の表面処理顔料の製造方法。

【請求項5】スルホン化反応溶剤が、N、N-ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ニトロメタン、アセトニトリルまたはトリクロロフルオロメタンの1種以上である請求項4記載の表面処理顔料の製造方法。

【請求項6】スルホン化反応溶剤がスルホランまたはN-メチルー2-ピロリドンである請求項1ないし3いずれか記載の表面処理顔料の製造方法。

【請求項7】請求項1ないし請求項6いずれか記載の方法により製造された表面処理顔料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面処理された顔料および、表面処理顔料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】顔料は通常有機溶剤や水などの溶剤に対し不溶であるため、インキ、塗料、プラスチックの着色剤、液体現像剤などの着色用の画像形成材料に用いる場合、用途によって有機溶剤や水に分散させて用いることが多い。特に最近では環境問題や人体への影響から水性化への要望が強く、水分散の安定性が要求とされている。従来、顔料を水中に分散させるため界面活性剤や分散剤、分散樹脂を用いて顔料表面を修飾して水性インキや水性塗料としている。しかしながら、大抵の有機顔料は親油性で、水性のビヒクルと分散状態を保持させるため、分散剤や界面活性剤を各顔料ごとに選択し、分散条件を変えたり、前分散が必要であったりと、分散が容易ではないという問題がある。また、インクジェットの顔料型インキの場合、分散したインキがノズル部分で凝集し再分散が困難であったり、塗料においては凝集による顔料粒子の沈降などの現象が問題となっている。

【0003】そのため、分散安定性を改良するために種々の試みがなされており、その一つとして有機顔料の親水化の改良がある。有機顔料の一分子ごとに、化学的に親水基を導入し、親水化することで親水性ビヒクルとの相溶性を向上させ、分散安定性を上げる方法は既に提案

されている。しかしながら、この場合導入された親水基の数が多いと処理された有機顔料が水溶性染料となり、画像形成時に被転写物上での耐水性や耐候性が劣るなどの現象が生じ、インキとしての性能面で問題がある。また、導入された親水基の数が少ない場合、分散安定に要する効果が著しく低下する。このように、分子内に親水基を導入する方法では、導入親水基の制御が難しく、親水化と堅牢性を両立させる事は極めて困難である。

【0004】一方、フッ素ガスを用いた顔料表面の処理方法が考案されている（化学、46巻、9号、1991）。本方法では粒子表面がフッ素ガスによって炭素粒子表面がイオン化することにより親水化され、分散性に優れた炭素が得られることが挙げられている。しかしながら、炭素粒子表面のイオン化は、粉体状態での保存中の性能安定性に問題があり、分散系中のpHや温度変化に対して不安定であるという欠点を有している。上記手法以外にも種々の処理方法が検討されており、大きく気相処理と液相処理に分けることができる。気相処理としてはオゾン処理やプラズマ処理が代表的であり、どちらのも処理方法も、処理中系内の被処理顔料を攪拌することで均一な処理が図られているが、粒子の凝集や造粒によって均一処理が不十分であったり、凝集粒子内部の粒子表面への処理が困難であるなどの課題がある。

【0005】一方液相処理においては、従来の有機反応同様に、反応槽において処理された場合（特願平07-89119）、反応系の攪拌部が半月羽根、タービン羽根、錠羽根などの攪拌では槽内での反応は均一に進むものの、気相処理と同様凝集粒子の内部の粒子表面まで表面処理することが困難である。また、凝集粒子表面での表面処理効果が十分であっても、処理顔料を着色剤やインキ、塗料などとして使用する際に凝集粒子を微細化した場合、粉碎した微細粒子表面では十分な分散安定効果が得られにくいといった問題があり、顔料粒子表面処理方法のさらなる改善が必要とされていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水や有機溶剤に対する初期分散性、長期分散性に優れ、顔料粒子の凝集を起しづらい優れた顔料を提供することにあり、また分散性向上のための顔料表面の親水化処理方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば以下の表面処理有機顔料およびその製造方法が提供される。

（1）スルホン化反応溶剤中で、有機顔料の凝集粒子を粉碎機または分散機で微分散させながら、有機顔料の粒子表面にスルホン化剤によりスルホン酸基を導入することを特徴とする表面処理顔料の製造方法。

（2）粉碎機または分散機による微分散がせん断応力またはメディアによる衝撃力である（1）に記載の表面処

理顔料の製造方法。

(3) スルホン化剤がスルホン化ビリジン塩またはスルファミン酸である(1)または(2)に記載の表面処理顔料の製造方法。

(4) スルホン化反応剤が、三酸化硫黄と錯体を形成する塩基性溶剤である(1)ないし(3)いずれかに記載の表面処理顔料の製造方法。

(5) スルホン化反応剤が、N、N-ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ビリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ニトロメタン、アセトニトリル、トリクロロフルオロメタンの1種ないしは2種以上である

(4)に記載の表面処理顔料の製造方法。

(6) スルホン化反応剤がスルホランまたはN-メチルー2-ピロリドンである(1)ないし(3)いずれかに記載の表面処理顔料の製造方法。

(7) (1)ないし(6)いずれかに記載の方法により製造された表面処理顔料。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の表面処理顔料および顔料表面処理方法に用いる有機顔料としては、特に限定はないが、例えば染料レーキ系、アゾ系、ベンズイミダゾロン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アントラキノ系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、アンスアンスロン系、イソインドリノン系、ニトロ系、ニトロソ系、アンスラキノ系、フラバンスロン系、キノフタロン系、ピランスロン系、インダンスロン系などが挙げられる。また、使用する顔料粒子の粒径は通常インキや塗料用として使用する顔料の粒径範囲と同じであるが、好ましくは50~0.01 $\mu$ m、特に好ましくは10~0.05 $\mu$ mである。

【0009】本発明における顔料表面処理方法としては、反応系の分散溶剤がスルホン化剤と反応することなく、顔料に対し不溶性または難溶性である溶剤を選択すれば、通常の有機反応で行えるスルホン化反応が利用できる。スルホン化剤としては、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸などが用いられる。その他、三酸化硫黄自身では反応性が大きすぎて顔料自身を分解または変質させたり、あるいは強酸による反応制御が困難な場合には、三酸化硫黄と第三アミンとの錯体を用いてスルホン化を行うことができる

(新実験化学講座、14巻、1773項、丸善)。また、硫酸や発煙硫酸、クロロ硫酸、フルオロ硫酸などそのもの単体で使用すると容易に顔料が溶解し、一分子ごとに反応する様な強酸に対しては、反応抑制のため溶剤の種類や使用する量に関して留意する必要がある。反応における溶剤の種類、反応温度、反応時間、スルホン化剤の種類などは、顔料の種類や反応系ごとに異なるため特定することはできないが、用いることのできる溶剤の例としては、スルホラン、N-メチルー2-ピロリド

ン、ジメチルアセトアミド、キノリン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、液体二酸化硫黄、二硫化炭素、トリクロロフルオロメタンなどが挙げられる。

【0010】また、スルホン化剤として三酸化硫黄錯体として用いて、反応剤が三酸化硫黄と錯体を形成するN、N-ジメチルホルムアミドやジオキサン、ビリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミンのような塩基性溶剤またはニトロメタン、アセトニトリルは、スルホン化剤と錯体形成するといった反応性であれば塩基性溶剤単独または上記にある他の溶剤1種以上と併用することが可能である。具体的な反応例については実施例により説明する。

【0011】本発明の顔料表面処理方法に用いる粉碎機または分散機としては、公知の種々な粉碎機または分散機を用いることができるが、顔料の凝集粒子を微分散できれば以下の具体例に特定されることはない。具体例としては、せん断応力により顔料粒子を微分散させる3本ロールミル、2本ロールミルなどや、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、メノウ球などのメディアと顔料粒子との衝突による衝撃力により微分散させるボールミル、アトライター、サンドミル、コボールミル、バスケットミル、振動ミル、ペイントコンディショナーなどや、せん断応力、キャビテーション、衝突力、ポテンシャルコアなどを発生させるような回転羽根により微分散させるディスペーサー、ホモジナイザー、クレアミックス(R)などや、顔料粒子同士または顔料粒子とビヒクルや壁面の衝突力やせん断応力により微分散させるニーダー、エクストルーダー、ジェットミルなどや、超音波により微分散させる超音波分散機などが適用可能である。本発明の顔料表面処理方法ではスルホン化剤を使用するため、いずれの粉碎機、分散機または必要ならば使用するメディアも耐酸性であることが望ましい。また3本ロールミル、2本ロールミルは一般的には開放型であるため、使用するに当たり、反応温度の制御または溶剤の揮発に依る反応系の変化や引火、人体への影響に留意する必要がある。また密閉型の粉碎機または分散機を使用する際には、系内が溶剤の蒸気により充満するので、火気特に静電気による爆発や圧力制御などに注意を払わねばならない。

【0012】本発明の顔料表面処理方法によって得られる表面処理顔料は、有機顔料表面の反応性官能基や芳香族環と反応し、顔料粒子表面にスルホン酸基が結合することにより、顔料がビヒクル、溶媒、との親和力を向上させ優れた分散安定性を示すと考えられる。また、顔料粒子表面にスルホン酸基を結合させることにより、処理された有機顔料を一樣に酸性化することができる。したがって、従来塩基性顔料、酸性顔料によって適する分散

剤やビニルを変える必要性があったが、有機顔料の表面性状をある程度合わせることで顔料表面のpH値の範囲を制御し、分散剤やビニルの構造を統一することが可能となり、インキ作成時の処方化が容易になった。また有機顔料の凝集粒子を粉碎機または分散機で微分散させながら表面処理反応を行うことにより、従来凝集粒子表面までしか反応効果が与えられなかったのに対し、さらに微分散された粒子表面にまで反応効果を与えることができるようになり、水や有機溶剤に対する分散性が向上した。

【0013】本発明の表面処理有機顔料は、印刷インキ、塗料、化粧品、筆記用インキ、トナー、液体現像剤、電子写真用材料、インクジェットなどの記録材料、プラスチックなどの着色剤など広範囲の分野に利用が可能である。

#### 【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明の範囲はその要旨をこえない限り、実施例に限定されるものではない。また、得られた表面処理顔料の評価については下記の方法で行った。

分散安定性：調製したインキを50℃で2ヶ月放置した後のインキ中の沈殿物の状態を調べ、○△×で評価した。○は沈殿物なし、△は若干の沈殿物有り、×は沈殿物多しを表す。また顔料粒子の粒度分布をレーザー粒径解析装置(LPA-3000/3100大塚電子株式会社製)測定し、分散顔料粒子の平均粒径を調べた。

#### 【0015】実施例1～4、比較例1～2

表1に示す条件により銅フタロシアニンブルー(リオノールブルーFG-7351：東洋インキ製造社製)を溶剤中で、設定された温度まで加温する。次いでスルホン化剤を添加し、設定された時間かつ設定された粉碎機または分散機で顔料凝集粒子の微分散を行いながら反応させ、反応終了後表面処理された銅フタロシアニンブルーを過剰の溶剤で数回洗浄後、水中に注ぎ、ろ過物より表面処理銅フタロシアニンブルーを得た。反応中に粉碎機または分散機で顔料凝集粒子の微分散を行わず反応させた銅フタロシアニンブルーを比較例1とし、未処理の銅フタロシアニンブルーを比較例2とした。

#### 【0016】実施例5～8、比較例3～4

表1に示す条件によりジケトピロロピロール(IRGA 40 ZIN DPP Red BO：チバガイギー社製)を\*

表面処理ジケトピロロピロール  
水溶性メラミン樹脂  
(メラン620 日立化成社製)  
ガラスビーズ 1φ  
水

#### 【0020】評価例3

下記の配合により、アクリルエマルジョンを水およびプロピレングリコールに溶解し、これに実施例9～12、比較例5～6で得られた表面処理キナクリドン、ガラス

\*溶剤中で、設定された温度まで加温する。次いでスルホン化剤を添加し、設定された時間かつ設定された粉碎機または分散機で顔料凝集粒子の微分散を行いながら反応させ、反応終了後表面処理されたジケトピロロピロールを過剰の溶剤で数回洗浄後、水中に注ぎ、ろ過物より表面処理ジケトピロロピロールを得た。反応中に粉碎機または分散機で顔料凝集粒子の微分散を行わず反応させたジケトピロロピロールを比較例3とし、未処理のジケトピロロピロールを比較例4とした。

#### 10 【0017】実施例9～12、比較例5～6

表1に示す条件によりキナクリドンレッド(リオノゲンレッド Y-F：東洋インキ製造社製)を溶剤中で、設定された温度まで加温する。次いでスルホン化剤を添加し、設定された時間かつ設定された粉碎機または分散機で顔料凝集粒子の微分散を行いながら反応させ、反応終了後表面処理されたキナクリドンレッドを過剰の溶剤で数回洗浄後、水中に注ぎ、ろ過物より表面処理キナクリドンレッドを得た。反応中に粉碎機または分散機で顔料凝集粒子の微分散を行わず反応させたキナクリドンレッドを比較例5とし、未処理のキナクリドンレッドを比較例6とした。

#### 【0018】評価例1

下記の配合により、水溶性アミノ樹脂を水およびプロピレングリコールに溶解し、これに実施例1～4、比較例1～2で得られた表面処理銅フタロシアニンブルー、ガラスビーズを加え、ペイントコンディショナーで3時間混合分散し水性インキとし、分散安定性試験を行った。その結果を表1に示す。

表面処理銅フタロシアニンブルー	10重量部
水溶性アミノ樹脂	
(サイメル 350 三井サイテック社製)	5重量部
ガラスビーズ 1φ	30重量部
水	55重量部

#### 【0019】評価例2

下記の配合により、水溶性メラミン樹脂を水およびプロピレングリコールに溶解し、これに実施例5～8、比較例3～4で得られた表面処理ジケトピロロピロール、ガラスビーズを加え、ペイントコンディショナーで3時間混合分散し水性インキとし、分散安定性試験を行った。その結果を表1に示す。

12重量部

10重量部

30重量部

48重量部

ビーズを加え、ペイントコンディショナーで3時間混合分散し水性インキとし、分散安定性試験を行った。その結果を表1に示す。

7  
表面処理キナクリドン  
水性アクリル樹脂  
(ジョンクリルJ-61 ジョンソンポリマー社製) 15重量部  
ジメチルアミノエタノール 1重量部  
ガラスビーズ 1φ 25重量部  
水 51重量部

8

8重量部

【0021】

\* \* 【表1】

【表1】

	顔料表面処理条件							分散安定性評価結果		
	顔料		溶剤	スルホン化剤	粉砕機	温度	時間	顔料沈殿物	平均粒径 (nm)	
	名	量	(量)	(量)	分散機	(℃)	(時間)			
実施例 1	顔料	2部	スルホン化剤	スルホン化剤	①	110	3	1	○	110
実施例 2	タコ	2部	N-メチル-2-ピロリドン 180部	スルホン化剤	②	150	20	1	○	120
実施例 3	シン	2部	スルホン化剤	スルホン化剤	③	120	4	1	○	120
実施例 4	ニン	2部	スルホン化剤	スルホン化剤	④	120	4	1	○	110
比較例 1	ブル	2部	スルホン化剤	スルホン化剤	-	140	5	1	△	320
比較例 2	ル	1部	-	-	-	-	-	1	×	560
実施例 5	ジケ	2部	N-メチル-2-ピロリドン 100部	スルホン化剤	①	100	4	2	○	130
実施例 6	ト	2部	N-メチル-2-ピロリドン 160部	スルホン化剤	②	140	25	2	○	180
実施例 7	コロ	2部	N-メチル-2-ピロリドン 80部	スルホン化剤	③	130	5	2	○	130
実施例 8	ピ	2部	N-メチル-2-ピロリドン 120部	スルホン化剤	④	120	6	2	○	150
比較例 3	ル	2部	スルホン化剤	スルホン化剤	-	150	5	2	△	290
比較例 4	ル	1部	-	-	-	-	-	2	×	450
実施例 9	キナ	2部	スルホン化剤	スルホン化剤	①	100	6	3	○	140
実施例 10	クリ	2部	スルホン化剤	スルホン化剤	②	150	24	3	○	160
実施例 11	ドン	2部	スルホン化剤	スルホン化剤	③	130	5	3	○	120
実施例 12	ドン	2部	N-メチル-2-ピロリドン 180部	スルホン化剤	④	130	5	3	○	140
比較例 5	ドン	2部	スルホン化剤	スルホン化剤	-	140	4	3	△	250
比較例 6	ドン	1部	-	-	-	-	-	3	×	450

ただし粉砕機、分散機①3本ロールミル(RMZ-1 株式会社入江商會製)

②ボールミル(V-2M型 株式会社入江商會製)

③ペイントコンディショナー(5400-N2 シッドデビル社製)

④ホモジナイザー(クレアミックス エム・テフニク株式会社製)

【0022】

【発明の効果】本発明の表面処理顔料は、ビヒクル、溶剤と混合してインキ、塗料などにした場合、優れた分散

安定性を有し、長期間の保存においても顔料の凝集、沈降が見られない。

## 【手続補正書】

【提出日】平成9年5月12日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0011】本発明の顔料表面処理方法に用いる粉碎機または分散機としては、公知の種々な粉碎機または分散機を用いることができるが、顔料の凝集粒子を微分散できれば以下の具体例に特定されることはない。具体例としては、せん断応力により顔料粒子を微分散させる3本ロールミル、2本ロールミルなどや、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、メノウ球などのメディアと顔料粒子との衝突による衝撃力により微分散させるボールミル、アトライター、サンドミル、コボールミル、バスケットミル、振動ミル、ペイントコンディショナーなどや、せん断応力、キャビテーション、衝突力、ポテンシャルコアなどを発生させるような回転羽根により微分散させるディスペルサー、ホモジナイザー、クレアミックスなどや、顔料粒子同士または顔料粒子とビヒクルや壁面の衝突力やせん断応力により微分散させるニーダー、エクストルuder、ジェットミルなどや、超音波により微分散させる超音波分散機などが適用可能である。本発明の顔料表面処理方法ではスルホン化剤を使用するため、いずれの粉碎機、分散機または必要ならば使用するメディア

も耐酸性であることが望ましい。また3本ロールミル、2本ロールミルは一般的には開放型であるため、使用するに当たり、反応温度の制御または溶剤の揮発に依る反応系の変化や引火、人体への影響に留意する必要がある。また密閉型の粉碎機または分散機を使用する際には、系内が溶剤の蒸気により充満するので、火気特に静電気による爆発や圧力制御などに注意を払わねばならない。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明の範囲はその要旨をこえない限り、実施例に限定されるものではない。また、得られた表面処理顔料の評価については下記の方法で行った。

分散安定性：調製したインキを50℃で2ヶ月放置した後のインキ中の沈殿物の状態を調べ、○△×で評価した。○は沈殿物なし、△は若干の沈殿物有り、×は沈殿物多しを表す。また顔料粒子の粒度分布をレーザー粒径解析装置（LPA-3000/3100大塚電子株式会社製）で測定し、分散顔料粒子の平均粒径を調べた。